

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-88027

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月17日

C 08 G 59/68
59/40
H 05 K 1/09
9/00

6958-4J
6958-4J
6679-5F
6616-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 導電性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58-197162

⑰ 出 願 昭58(1983)10月20日

⑱ 発 明 者	森 慎 一 郎	大津市堅田2丁目1番2号
⑱ 発 明 者	安 倍 俊 三	大津市堅田2丁目1番C-102号
⑱ 発 明 者	中 村 和 正	大津市堅田2丁目1番25号
⑱ 発 明 者	三 宅 英 男	大津市あかね町17番13号
⑰ 出 願 人	東洋紡績株式会社	大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

導電性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性微粉末(A)、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(B)、分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)または炭化合物(C)と他の光重合性化合物(D)との混合物、光開始剤(E)および有機チタネート化合物(F)を含むことを特徴とする導電性樹脂組成物。

(2) エポキシ基とカルボキシル基との反応促進剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の導電性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は接着性が改良された導電性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、紫外線などの活性光線により硬化し、次いで熱処理を行ない完全硬化させることにより、導電性と接着性が

著しく改良された導電性樹脂組成物に関するものである。

従来より、導電性樹脂組成物は塗布または印刷を行ない、乾燥もしくは加熱硬化させることにより回路を形成したり、抵抗体や半導体部品における端子やリード線の接合や部品の接合を行なったり、また、電子装置を電磁波障害(EMI)から保護することに広く利用されている。現在、この導電性樹脂組成物は、銀粉、ニッケル粉などの導電性金属粉あるいはカーボンブラック、グラファイトなどの炭素粉とフェノール樹脂、メタミン樹脂、キシレン樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などの合成樹脂(以下バインダーと略す)とを使用目的に応じて組合せ、更にこれに溶剤を加えて混合、混練したものが主流である。

しかしながら、従来の導電性樹脂は導電性、耐溶剤性などの特性においては十分に考慮されているものの、その反面、接着性、印刷性および優れた作業効率を兼ね備えた導電性樹脂がないのが実

情である。つまり、従来の導電性樹脂組成物のうち、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂に溶剤を加え、さらに必要に応じて架橋剤を少量加えた熱乾燥型導電性樹脂組成物は接着性は優れているものの、スクリーン印刷中あるいは塗布中に溶剤の揮散が起こり、次第に樹脂組成物の粘度が増大し、版の目詰りや樹脂の凝固物が生じたりして、形成した回路や接着した電子部品の信頼性が低くなる。それに加えて、耐熱性と耐溶剤性に劣っている。また、フェノール樹脂、メタクリン樹脂、キシレン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂などの縮合型樹脂をバインダーとして使用する熱硬化型導電性樹脂組成物は、縮合型の樹脂を用いているために加熱硬化時の収縮が大きく、また溶剤を含有していることが多いためさらに収縮が大きくなり、硬化後バインダー中の内部ひずみが大きくなり接着性に悪影響を及ぼしたり、大きな収縮に起因するクラックが発生するなどの欠陥がある。それに加え、熱硬化型導電性樹脂組成物は作業効率、作業環境、エネルギー消費など

に大きな問題があり、比較的高温で長時間の加熱が必要のため基材や接着した部品の熱劣化などの別の問題も生じる。

このような従来の導電性樹脂組成物の欠点を改良する研究を重ねて来たところエポキシ化合物と分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物および光開始剤からなり、紫外線などの活性光線による硬化とエポキシ基とカルボキシル基との硬化反応を組み合わせたバインダーを使用する導電性樹脂組成物を見出し既に提案した(特願昭58-164824号)。しかしながら、その導電性組成物は導電性、印刷性に優れ、作業効率と作業環境が大巾に改善された組成物ではあるが、接着性についてはまだ改良の余地があることが判明した。

本発明者等はさらに鋭意研究を重ねた結果、前記導電性樹脂組成物に有機チタネート化合物を添加することにより接着性の改良が可能なることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明は、導電性微粉末(A)、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(B)、分子内に

カルボキシル基を有する光重合性化合物(C)または該化合物(C)と他の光重合性化合物(D)との混合物、光開始剤(E)および有機チタネート化合物(F)を含むことを特徴とする導電性樹脂組成物である。

本発明の導電性樹脂組成物の硬化は、まず分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)あるいは該化合物(C)と他の光重合性化合物(D)との混合物を活性光線により重合させてカルボキシル基含有重合物とする反応と、次いで、加熱によりエポキシ化合物(B)が上記カルボキシル基含有重合物と反応して完全硬化する反応との2段階硬化方法からなる。

本発明の導電性樹脂組成物は揮発性溶媒を本質的に必要とせず、組成物中の分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)や他の光重合性化合物(D)を選択することによりバインダーの粘度を自由に調整できるために、作業効率と作業環境が大巾に改善されており、溶剤含有導電性樹脂組成物のように印刷または塗布中に粘度が上がつ

て再現良く回路形成を行なうことが不可能になつたり、樹脂が凝固を起こしたりして、回路や接着部分の信頼性に劣ると欠点を持たない。更に硬化の第一段階で紫外線などの活性光線によりカルボキシル基含有重合物が生成されるために、硬化の第2段階目での加熱による硬化は、従来の熱硬化型導電性樹脂組成物より低温での熱硬化が可能であるため基材の熱収縮や熱劣化などの問題は起こり難い。また、紫外線と熱硬化を併用するためバインダーは完全硬化し、したがって導電性が非常に優れかつ安定である。また、このような2段階の硬化方法をとるため、内部ひずみもおさえることができる。

さらに、本発明では有機チタネート化合物(F)を添加することにより、導電性は若干の低下傾向があるものの、接着性を大巾に改良することができる。

従来から塗料や接着剤について、接着性向上のためにカップリング剤を使用することが知られている。カップリング剤は、組成物中の充填剤とバ

インダーとの界面や、バインダーと接着基材との界面の密着を上げることにより、接着性向上の効果が得る。一般にカップリング剤としては、シラン系、チタン系、ボラン系等のカップリング剤が知られているが、本発明では、シラン系、ボラン系のカップリング剤を使用しても接着性は向上せず、カップリング剤として有機チタネート化合物を使用した時のみ特異的に接着性向上の効果が表われる。すなわち、有機チタネート化合物(F)は有機バインダーと導電性微粉末(A)との界面で相互に作用して導電性微粉末(A)がバインダーにより均一に濡れるため、導電性微粉末(A)の分散が向上し、接着性を大巾に改良される。したがってバインダーが本来有している可撓性、耐クラック性を十分に発揮させることができる。このように有機チタネート物質を添加することによつて、接着性の優れた導電性樹脂組成物を得ることができる。

導電性樹脂に有機チタネート化合物(F)を添加してなる組成物は、既に提案されている。例えば

特開昭50-6638号公報には、導電性塗料について記載され、導電性金属の表面に形成される金属の酸化物を還元して金属と直接結合し得るものとして、シランカップリング剤、ボランカップリング剤、チタンカップリング剤の三種の物質が記載されている。該公報では導電性の粉状金属として銅、ニッケル、アルミニウム等が例示されており、カップリング剤はこれらの金属の酸化防止剤として使用されている。また、特開昭56-36553号公報には銅あるいは銅合金と有機チタネート物質とバインダーとを組み合わせた導電性樹脂組成物について記載されている。該公報にも前記のものと同様に、有機チタネート物質を銅粉もしくは銅合金粉の酸化防止剤として使用しており、したがって有機チタネート物質は顔料物質の約2%から12%までが望ましく、最上の結果は約3%から約10%までの範囲と述べられており、多量に添加される必要がある。

本発明で使用する導電性微粉末(A)としては、例えば、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金

等の金属粉、これらの金属を被覆した無機物粉末、酸化銀、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ルテニウムなどの金属酸化物の粉末及びこれらの金属酸化物を被覆した無機物粉末などがある。

しかし、本発明組成物においては導電性金属粉(A)として、銅、クロム、アルミニウム、タングステン、モリブデン等の酸化され易い金属は適当でない。これらの導電性微粉末(A)は単独にもしくは二種以上組み合わせて用いられる。

この導電性微粉末の形状に制限はなく、粒状、フレーク状、鱗片状、板状、樹脂状、サイコロ状などが使用でき、またその大きさも $0.1\mu m$ ~ $100\mu m$ のものが使用できるが、一般的には $0.1\mu m$ ~ $20\mu m$ のものが使用される。

これらの導電性微粉末(A)の表面は、例えば、油脂などで表面処理がされていても良い。また、上記のような導電性微粉末の他に他の導電性微粉末、例えばカーボンブラック、グッチェン・ブラック、アセチレン・ブラックなどのカーボン粉末やグラファイト粉末も使用でき、これらは前記の

導電性微粉末と併用することもできる。

これらの導電性微粉末の配合量は、本発明の導電性樹脂組成物の45~95重量%、好ましくは50~90重量%である。導電性微粉末の配合量が45重量%未満であると殆んど実用的な導電性は得られず、また95重量%を越えるとバインダー量が少な過ぎるため印刷性、塗布性、接着性などが著しく低下してしまう。

本発明で使用する分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(B)とは、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物であり、そのエポキシ当量は100~4,000、好ましくは100~1,000である。

代表的な化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ハロゲン化ビスフェノールAなどのジグリシジルエーテルであるビスフェノール型エポキシ樹脂やフェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのポリグリシジルエーテルであるノボラック型エポキシ樹脂を代表とする2価以上の多価フェノール類のポリグリシジルエー

テル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパンなどの2価以上の多価アルコール類のポリグリシジルエーテル類、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸などの2価以上の多価カルボン酸類のポリグリシジレスエステル類、アニリン、イソシアヌール酸などの窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したポリグリシジルエーテル類、分子内のオレフィン結合をエポキシ化して得られるビニルシクロヘキサジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキサシメチル-3,4-エポキシシクロヘキサシメチル-2,3-エポキシシクロヘキサシメチル-5,5-スビロ(3,4-エポキシ)シクロヘキサシメチル-m-ジオキサンなどの脂環族ポリエポキシ化合物類、N,N,N',N'-テトラグリシジルメタキシレンジアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサシメチルなどのアミノポリエポキ

シ化合物類などがある。これらのエポキシ化合物は単独にまたは2種以上併用して使用することができる。

また、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルなどの分子内にエポキシ基を1個有するエポキシ化合物を併用して使用することもできる。これらの分子内に少くとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物の中で好ましいエポキシ化合物としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型ポリエポキシ化合物、クレゾールノボラック型ポリエポキシ化合物などがあげられる。

本発明で使用する分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)としては、例えば、(1)アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸系化合物類、(2)ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(アクリレートおよびメタクリレートを意味する。以下、同様に略記する。)、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有

(メタ)アクリレート類と無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの多塩基酸無水物とを反応させて得られる化合物、例えば、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、マレイン酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステルなどで代表される化合物類、(3)グリシジル(メタ)アクリレートとコハク酸、マレイン酸、オルソ、イソおよびテレフタル酸などの多塩基酸とを反応させて得られる化合物、例えば、モノ(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)フタレート、モノ(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル)サクシネートなどで代表される化合物類、(4)多価アルコール類と多価カルボン酸およびアクリル酸またはメタクリル酸を反応させて得られる分子内にカルボキシル基を有するオリゴエステル(メタ)アクリレート類などがある。

分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)としては、前述の化合物の中で、特に(1)、(2)、(4)のものが好ましい。これらの分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)は単独にまたは2種以上併用して、または後記する他の光重合性化合物(D)の1種または2種以上と併用して使用される。

本発明で使用する分子内に少くとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(B)と分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)との配合比はエポキシ基とカルボキシル基の当量比が1:3~33:1の範囲であり、好ましくは、エポキシ基当量:カルボキシル基当量 $=\left(\frac{n}{m}\right):\left(\frac{6}{m}\right)\sim\left(\frac{3n}{m}\right):\left(\frac{1}{m}\right)$ (ただし、mは分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)のカルボキシル基数、nはエポキシ化合物のエポキシ基数をあらわす正の整数であり、 $1 \leq m$ 、 $2 \leq n \leq 11$ である。)の範囲である。

エポキシ基とカルボキシル基の当量比が1:3未満、すなわちエポキシ基当量/カルボキシル基

当量の値が0.33未満の場合は、硬度が不十分となる。一方、エポキシ基とカルボキシル基の当量比が33:1を超えると、すなわちエポキシ基当量/カルボキシル基当量の値が33を超えると硬化性が低下して好ましくない。

本発明で使用する光重合性化合物(D)とは、分子内に1個以上の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物である。

分子内に1個の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物としては、例えば、(i)スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系化合物類、(ii)メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-およびi-プロピル(メタ)アクリレート、n-, sec-およびt-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル

(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類、フェノキシエチル(メタ)アクリレートなどのアリロキシアルキル(メタ)アクリレート類、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、ハロゲン置換アルキル(メタ)アクリレート類、あるいはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート類あるいはアルコキシポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートなどの置換アルキルモノ(メタ)アクリレート類、(iii)ビスフェノールAのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド付加物などのビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のモノ(メタ)アクリレート類、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド付加物などの水素化ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のモノ(メタ)アクリレート類、(iv)ジイソシアネート化合

物と2個以上のアルコール性水酸基含有化合物を予め反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物に、さらにアルコール性水酸基含有(メタ)アクリレート類を反応させて得られる分子内に1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタン変性モノ(メタ)アクリレート類、(v)分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物にアクリル酸またはメタクリル酸を反応させて得られるエポキシモノ(メタ)アクリレート類、および(vi)カルボン酸成分としてアクリル酸またはメタクリル酸および多価カルボン酸とアルコール成分として2価以上の多価アルコールとを反応させて得られるオリゴエステルモノ(メタ)アクリレート類などがある。

分子内に2個の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物としては、例えば、(i)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘ

キサンジオールジ(メタ)アクリレートなどのアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、ハロゲン置換アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類などの置換アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、(ii)ビスフェノールAのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド付加物などのビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート類、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド付加物等の水素化ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート類、(iii)ジイソシアネート化合物と2個以上のアルコール性水酸基含有化合物を予め反応させて得られる末端イソシア

ネット基含有化合物に、さらにアルコール性水酸基含有(メタ)アクリレート類を反応させて得られる分子内に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタン変性ジ(メタ)アクリレート類、(iv)分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物にアクリル酸または/およびメタクリル酸を反応させて得られるエポキシジ(メタ)アクリレート類、(v)カルボン酸成分としてアクリル酸またはメタクリル酸および多価カルボン酸とアルコール成分として2価以上の多価アルコールとを反応させて得られるオリゴエステルジ(メタ)アクリレート類などがある。

分子内に3個以上の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物としては、例えば、(i)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの3価以上の脂肪族多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、3価以上のハロゲン置換脂肪族多価アルコールのポリ(メタ)アクリレ

ート類、(ii)ジイソシアネート化合物と3個以上のアルコール性水酸基含有化合物を予め反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物に、さらにアルコール性水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られる分子内に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタン変性ポリ(メタ)アクリレート類、(iii)分子内に3個以上のエポキシ基を有する化合物にアクリル酸または/およびメタクリル酸を反応させて得られるエポキシポリ(メタ)アクリレート類などがある。

本発明で使用するエポキシ化合物(B)と前記した分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)または該化合物(C)と他の光重合性化合物(D)との混合比はエポキシ化合物(B):光重合性化合物[(C)または(C)+(D)]=10:90~90:10(重量比)の範囲であり、好ましくはエポキシ化合物(B):光重合性化合物[(C)または(C)+(D)]=20:80~80:20(重量比)の範囲である。エポキシ化合物(B)の配合量

が10重量%未満では、前記した分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)とエポキシ化合物(B)との反応が実質的に少なすぎ、接着性、耐薬品性などに優れた硬化物が得がたい。また、エポキシ化合物(B)の配合量が90重量%を超える場合は、バインダーの粘度が高くなり、取り扱い性に欠ける。

これらのバインダー[(B)+(C)又は(B)+(C)+(D)]の配合量は本発明の導電性樹脂組成物の5~55重量%、好ましくは10~50重量%である。バインダーが5重量%未満の場合は印刷性、塗布性、接着性が著しく低下し、また55重量%以上の場合は実用的な導電性が得られない。

本発明で使用する光開始剤(E)とは、光重合性化合物の光重合反応を促進する化合物であり、例えば、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-1-プロピルエーテル、ベンゾイン、 α -メチルベンゾインなどのベンゾイン類、9,10-アントラキノン、1-クロルア

ントラキノン、2-クロルアントラキノン、2-エチルアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロピオン、1-(4-イソプロピルフエニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロピオンなどのプロピオフェノン類、ジベンゾスベロンなどのスベロン類、ジフェニルジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、チオキサントンなどの含イオウ化合物、メチレンブルー、エオシン、フルオレセインなどの色素類などがあげられ、単独または2種以上併用して使用される。

本発明においては光開始剤の配合量は導電性樹脂組成物中0.05~20重量%であり、好ましくは0.5~10重量%である。光開始剤の配合量が0.05重量%未満の場合は、光重合性化合物が十分重合することができず、光開始剤の配合量が20重量%以上の場合は耐薬品性、硬度が低下す

る。

本発明においてはエポキシ基とカルボキシ基との反応を促進させる必要がある場合は反応促進剤の添加が効果的である。反応促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ビニル-2-エチルイミダゾール、イミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ビニル-2,4-ジメチルイミダゾール、1-ビニル-2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリジメチルアミノフェノール、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、N,N'-ジメチルピペリジン、 α -メチルベンジルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、ジアルキルアミノエタノール、ジメチルアミノメチルフェノールなどの第3級アミン類、トリジメ

チルアミノメチルフェノールのトリアセートおよびトリベンゾエートなどの第3級アミン塩類などがあり、単独にまたは2種以上併用して使用される。

本発明においてこれら反応促進剤の添加量は、本発明の導電性樹脂組成物中0.05～5重量%であり、好ましくは0.1～3.5重量%である。

本発明に使用するバインダーは室温または必要により加温下で攪拌混合することにより容易に製造される。製造時の熱重合や貯蔵中の暗反応を防止するために、ハイドロキノン、ハイドロキノシモノメチルエーテル、1-ブチル-カテコール、p-ベンゾキノン、2,5-ジ-ブチル-ハイドロキノン、フェノチアジンなどの公知の熱重合防止剤を添加するのが望ましい。その添加量は本発明の光重合性化合物〔(C)または(C)+(D)〕に対し0.001～0.1重量%であり、好ましくは0.001～0.05重量%である。

本発明で使用する有機チタネート化合物(F)は $Ti(OR)_4$ もしくは $Ti(OR)_4X_2$ の化学式を有す

るものであり、Rは水素、アルキル基、アリール基、(メタ)アクロイル基、アルキロイル基、ベンゾイル基、アルキノホスフエート基、アリールホスファート基、アルキルピロホスフエート基、アリールピロホスファート基、アルキルスルフォイル基、アリールスルフォイル基またはこれらの官能基に置換基をもつたものである。また、Xはチタネートのチタン原子に配位結合を行なっている化合物であり、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、亜リン酸トリエステル等があげられる。

代表的な化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトラ(2-エチル-3-ヒドロキシヘキシル)チタネート、テトラ(8-ヒドロキシオクテル)チタネート、ジプロピルジ(1-メチル-3-ケト-1-ブテニル)チタネート、ジブチルジ(8-ヒドロキシオクテル)チタネート、ジプロピルジ(1-メチル-3-ケト-1-ペンテニル)チタネ

ート、ジプロピルジ(1-カルボキシエチル)チタネート、ジプロピルジ[2-(N,N-ジ-2-ヒドロキシエチル)アミノエチル]チタネート、ジブチルジ[2-(N,N-ジ-2-ヒドロキシエチル)アミノエチル]チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート、イソプロピルトリ(テトラエチレントリアミノ)チタネートなどのテトラアルキルエステル型チタネート化合物類、

ジ(1-カルボキシエチル)チタネート、ジ(1-アンモニウムカルボキシエチル)チタネートなどのジアルキルチタネート化合物類、

イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、ブチルトリクミルフェニルチタネートなどのアルキルアリールチタネート化合物類、

テトラステアロイルチタネート、トリ-*n*-ブチルステアロイルチタネート、イソフェニルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルジ(p-アミノベンゾイル)イソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(o-アミノベンゾイル)

チタネート、イソプロビルトリ(3-メルカプトプロピオニル)チタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、イソプロビルトリリンノイルチタネート、チタニウムジ(クミルフェニレート)オキシアセテート、イソプロビルメタクロイルジイソステアロイルチタネート、イソプロビルジメタクロイルイソステアロイルチタネート、イソプロビルジアクリロイルイソステアロイルチタネート、イソプロビルトリメタクロイルチタネート、イソプロビルトリアクロイルチタネート、チタニウムイソステアレートメタクリレートオキシアセテート、チタニウムイソステアレートアクリレートオキシアセテート、チタニウムジメタクリレートオキシアセテート、チタニウムジアクリレートオキシアセテートなどのカルボン酸エステルチタネート化合物類、

イソプロビルトリドデシルベンゼンスルフォニルチタネート、イソプロビル-4-アミノベンゼンスルフォニルジ(ドデシルベンゼンスルフォニル)チタネート、p-アミノベンゼンスルフォニル

ルドデシルベンゼンスルフォニルエチレンチタネートなどのスルホン酸エステルチタネート化合物類、

イソプロビルトリ(ジオクチルホスフエート)チタネート、チタニウムジ(ジオクチルホスフエート)オキシアセテート、ジ(ジオクチルホスフエート)エチレンチタネートなどのリン酸エステル型チタネート化合物類、

イソプロビルトリ(ジオクチルビロホスフエート)チタネート、イソプロビルトリ(ブチルオクチルビロホスフエート)チタネート、イソプロビルジ(ブチルメチルビロホスフエート)チタネートモノ(ジオクチル水素)ホスファイト、チタニウムジ(ジオクチルビロホスフエート)オキシアセテート、チタニウムジ(ブチルオクチルビロホスフエート)オキシアセテート、ジ(ジオクチルビロホスフエート)エチレンチタネート、ジ(ブチルメチルビロホスフエート)エチレンチタネートなどのビロリン酸エステルチタネート化合物類、テトライソプロビルジ(トリデシルホスファイト)

ト)チタネート、テトライソプロビルジ(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルジ(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル)ブチルジ(ジトリデシルホスファイト)チタネートなどの配位子を持つた錯体型チタネート化合物類、

ビロリン酸エステルチタネート化合物類の活性な水素に例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール、N,N-ジエチルアミノエタノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミンを反応させて得られるビロリン酸エステルチタネート化合物類などがある。

これらの有機チタネート化合物は単独にまたは2種以上併用して使用される。この中で、特に望ましい化合物としてはリン酸もしくはビロリン酸エステルチタネート化合物である。

本発明で使用する有機チタネート化合物(F)の添加量は、本発明の導電性樹脂組成物の0.05～

10重量%、好ましくは0.1～3重量%であり、特に好ましくは0.3～2重量%である。添加量が0.05重量%未満であると接着性向上の効果は現われず、10重量%を超えると熱硬化を行なつた後で実用的な硬度が得られず、導電性が低下する。

本発明の導電性樹脂組成物の硬化方法は、まず紫外線などの活性光線の照射によりカルボキシル基を有する光重合性化合物(C)を単独に、あるいは光重合性化合物(C)と他の光重合性化合物(D)との混合物を重合させカルボキシル基含有重合物とし、次いで加熱によりエポキシ化合物(B)と反応させて完全硬化させる2段階から成る方法が一般的である。

光重合反応条件としては、光量20mW/cm²～200mW/cm²で時間0.1秒～15分の範囲である。また、熱硬化反応条件としては温度50℃～160℃で時間10秒～120分の範囲である。

本発明の導電性樹脂組成物は、紫外線などの活性光線を照射して光重合反応を誘起させる。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカ

ランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが使用される。電子線を照射する場合には必ずしも光開始剤は必要としない。

本発明の導電性樹脂組成物の優れた効果として次の点が挙げられる。

- (1) エポキシ化合物(B)と光重合性化合物[(C)または(C)と(D)の混合物]は相溶性が良好であり、バインダーの粘度を自由に調整ができるため導電性微粉末(A)との混合性に優れている。
- (2) 硬化方法は紫外線などの活性光線硬化と熱硬化を併用するため完全硬化した安定な最終硬化物を得ることができ安定した良好な導電性を発揮する。
- (3) 従来の熱硬化型導電性樹脂組成物に比べ低温、短時間硬化が可能である。
- (4) 紫外線などの活性光線を照射する第1段階の硬化を行なうため、数秒〜数十秒の間でプリフオール形成をすることができ、印刷物、塗布物や接層物を短時間で仮硬化、仮接層して取り扱い

易くすることが可能である。

- (5) 得られた最終硬化物は基材との接着性、可撓性に優れている。

本発明の導電性樹脂組成物は前記した長所を生かして、絶縁基板への導電回路の形成、チップ部品の接着、接点間の接層、リード線の接層、混成集積回路基板の導体部、抵抗体の電極端子部品、電波遮蔽など多種多様な用途に使用できる。

本発明を更に具体的に説明するため以下に実施例をあげるが、勿論、本発明はこれらの実施例によつて何ら限定されるものではない。なお、実施例中に部とあるのは重量部を意味する。

粘度、接着性、屈曲性、比抵抗の測定は次の方法に従った。

粘度：ブルックフィールド型粘度を用いて25℃で測定した。

接着性：ゴバン目セロテープ剝離試験法により測定した。

屈曲性：JIS P-8115で示されているMIT試験機によつて硬化させた導電性樹

脂組成物が導通がなくなるまでの回数を測定した。

比抵抗：硬化させた導電性樹脂組成物抵抗値をホイート・ストーン・ブリッジを用いて測定して比抵抗を算出した。

実施例1:

ビスフェノールA型エポキシ化合物エポコート1001(「油化シエルエポキシ」製)2.25部、コハク酸モノアクリルオキシエチルエステル5.4部およびテトラヒドロフルフリルアクリレート3.9部を室温で攪拌混合し無色透明なバインダー(I)を得た。得られたバインダー粘度は25℃で7.8ポイズであつた。

鱗片状銀粉AQC-A 70部

(「福田金属箔粉工業」製)

バインダー(I) 2.3部

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 5部

アクリル系レベリング剤 2部

2-(N,N-ジエチルアミノ)エタノール 0.5部

チタニウムジ(ジオクチルピロホスフェート)

オキシアセテート

1部

上記の原料をセラミック製3本ロールを用いてよく混練して導電性樹脂組成物を調整した。得られた導電性樹脂組成物を300メッシュのポリエステルスクリーン版を用いて、第1表に記載される3種の基板に縦4.5cm、横2.5cm、厚さ20μmの印刷物を印刷した後、5.6mm高圧水銀灯下、15cmの距離で紫外線を40秒間照射を行なつた。得られた硬化物の表面を指先で静かにこすつてみたが、塗面には擦りあとがつかなくつた。

紫外線により硬化した印刷物を熱風乾燥機中で120℃、15分間の加熱を行ない、硬化印刷物(a)を得た。その接着性と比抵抗の測定結果を第1表に示す。125μコロナ処理ポリエステルフィルムに印刷した硬化印刷物について屈曲性を調べると190回で導通を失つた。

実施例2.

鱗片状銀粉(前出) 80部

バインダー(I) 1.3部

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 5部

アクリル系レベリング剤	2部
2-(N,N-ジエチルアミノ)エタノール	0.5部
ジ(ジオクチルピロホスフェート)	
エチレンチタネート	1部

実施例1と同様にして導電性樹脂組成物を得たのち3種の基板に印刷し、紫外線照射後加熱硬化により硬化印刷物(b)を得た。その接着性と比抵抗の測定結果を第1表に示す。

実施例3.

ビスフェノールA型エポキシ化合物エポコート1004(「油化シエルエポキシ」製)160部、コハク酸モノ(1-メタクロイルオキシメチル)アクリルオキシエチルエステル58部およびアトラヒドロフルフリルアクリレート156部を室温で攪拌混合し無色透明なバインダー(II)を得た。得られたバインダー粘度は25℃で36.4ポイズであつた。

鱗片状銀粉(前出)	70部
バインダー(II)	23部
2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン	5部

バインダー(II)	23部
2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン	5部
アクリル系レベリング剤	2部
2-(N,N-ジエチルアミノ)エタノール	0.5部

実施例1と同様にして導電性樹脂組成物を得たのち3種の基板に印刷し、紫外線照射後加熱硬化により硬化印刷物(e)を得た。その接着性と比抵抗の測定結果を第1表に示す。

比較例3.

鱗片状銀粉(前出)	70部
バインダー(I)	23部
2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン	5部
アクリル系レベリング剤	2部
2-(N,N-ジエチルアミノ)エタノール	0.5部
N-(2-アミノエチル)-3-アミノ	
プロピルトリメトキシシラン	1部

実施例1と同様にして導電性樹脂組成物を得たが、凝固して評価できなかった。

比較例4.

鱗片状銀粉(前出)	70部
-----------	-----

アクリル系レベリング剤	2部
2-(N,N-ジエチルアミノ)エタノール	0.5部
チタニウムジ(ジオクチルピロホスフェート)	
オキシアセテート	1部

実施例1と同様にして導電性樹脂組成物を得たのち3種の基板に印刷し、紫外線照射後加熱硬化により硬化印刷物(c)を得た。その接着性と比抵抗の測定結果を第1表に示す。

比較例1.

鱗片状銀粉(前出)	70部
バインダー(I)	23部
2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン	5部
アクリル系レベリング剤	2部
2-(N,N-ジエチルアミノ)エタノール	0.5部

実施例1と同様にして導電性樹脂組成物を得たのち3種の基板に印刷し、紫外線照射後加熱硬化により硬化印刷物(d)を得た。その接着性と比抵抗の測定結果を第1表に示す。

比較例2.

鱗片状銀粉(前出)	70部
-----------	-----

バインダー(I)	23部
2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン	5部
アクリル系レベリング剤	2部
2-(N,N-ジエチルアミノ)エタノール	0.5部
3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシ	
シラン	1部

実施例1と同様にして導電性樹脂組成物を得たのち3種の基板(表1に記載)に印刷し、紫外線照射後加熱硬化により硬化印刷物(f)を得た。その接着性と比抵抗の測定結果を第1表に示す。

比較例5.

鱗片状銀粉(前出)	70部
バインダー(I)	23部
2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン	5部
アクリル系レベリング剤	2部
2-(N,N-ジエチルアミノ)エタノール	0.5部
3-メタクロイルオキシプロピルトリメトキシ	
シラン	1部

実施例1と同様にして導電性樹脂組成物を得たのち3種の基板に印刷し、紫外線照射後加熱硬化

により炭化物 (g) を得た。その接着性と比抵抗の測定結果を第 1 表に示す。

以下余白

第 1 表

炭化物の種類	本発明			比較例		
	a	b	c	d	e	f
炭素粉 (部)	70	80	70	70	70	70
ベインダー (部)	23 (a1)	13 (a1)	23 (a2)	23 (a1)	23 (a2)	23 (a1)
炭酸鉛 (部)	5	5	5	5	5	5
レベリン剤 (部)	2	2	2	2	2	2
エポキシ樹脂 (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
炭素粉 (部)	1 (a3)	1 (a4)	1 (a3)	1 (a3)	1 (a5)	1 (a6)
炭素粉 (部)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
炭素粉 (部)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
炭素粉 (部)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
炭素粉 (部)	28×10 ⁻³	23×10 ⁻⁴	30×10 ⁻³	47×10 ⁻⁴	11×10 ⁻⁴	30×10 ⁻⁴
炭素粉 (部)	28×10 ⁻³	23×10 ⁻⁴	30×10 ⁻³	47×10 ⁻⁴	11×10 ⁻⁴	30×10 ⁻⁴

- 1 バインダー (I)
- 2 バインダー (II)
- 3 チタニウムジ (ジオクチルピロホスフェート) オキシアセテート
- 4 ジ (ジオクチルピロホスフェート) エチレンチタネート
- 5 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン
- 6 3-メタクロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

特許出願人 東洋紡績株式会社